



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Re the Application of:

Hiroshi SOHMA et al.

Attorney Docket Number: 101175-00037

Application Number: 10/714,394

Confirmation Number: 2051

Filed: November 17, 2003

Group Art Unit: 1746

For: ELECTRODE STRUCTURE FOR POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELLS,
AND POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELL USING THE SAME

CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450

Date: March 12, 2004

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

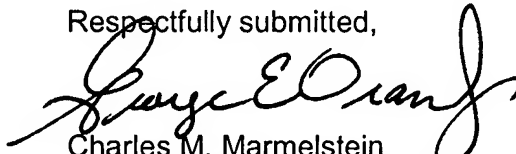
Japanese Patent Application Number 2003-371047 filed on October 30, 2003

In support of this claim, a certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

Please charge any fee deficiency or credit any overpayment with respect to this paper to Deposit Account Number 01-2300.

Respectfully submitted,


Charles M. Marmelstein
Registration Number 25,895
27931

Customer Number: 004372
ARENT FOX PLLC
1050 Connecticut Avenue, NW
Suite 400
Washington, DC 20036-5339
Telephone: (202) 857-6000
Fax: (202) 638-4810

CMM:vmh

Enclosure: Priority Document (1)

JAPAN PATENT OFFICE

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

Date of Application: October 30, 2003

Application Number: Patent Application No. 2003-371047
[ST.10/C]: [JP2003-371047]

Applicant(s): HONDA MOTOR CO., LTD.

November 25, 2003

Commissioner,
Japan Patent Office Yasuo IMAI

Certificated No. 2003 - 3097222

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 0 月 3 0 日
Date of Application:

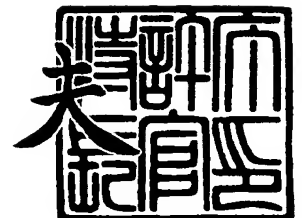
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 7 1 0 4 7
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 7 1 0 4 7]

出 願 人 本 田 技 研 工 業 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 1 月 2 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願
【整理番号】 PSF70691HT
【提出日】 平成15年10月30日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01M 8/02
【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内
 【氏名】 相馬 浩
【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内
 【氏名】 井口 勝
【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内
 【氏名】 金岡 長之
【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内
 【氏名】 加地 勇人
【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内
 【氏名】 森川 洋
【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内
 【氏名】 満田 直樹
【特許出願人】
 【識別番号】 000005326
 【氏名又は名称】 本田技研工業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100077805
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 佐藤 辰彦
【選任した代理人】
 【識別番号】 100077665
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 千葉 剛宏
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2002-333143
 【出願日】 平成14年11月18日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 015174
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9711295

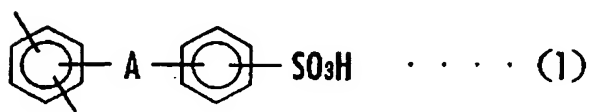
【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

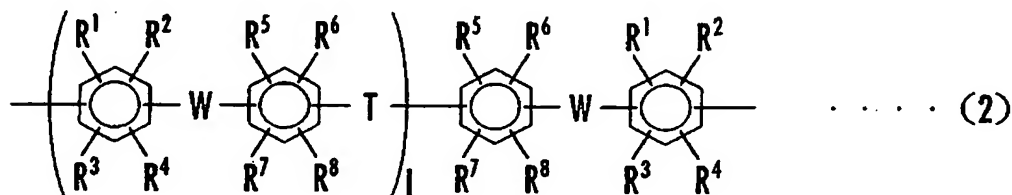
触媒を担持させた炭素粒子を含む一对の電極触媒層と、両電極触媒層に挟持された高分子電解質膜とを備える固体高分子型燃料電池用電極構造体において、

前記高分子電解質膜は、一般式（1）で表される第1の繰返し単位 0.5～100モル%と、一般式（2）で表される第2の繰返し単位 0～99.5モル%とからなるスルホン化ポリアリーレンから形成されていることを特徴とする固体高分子型燃料電池用電極構造体。

【化 1】



（式中、Aは2価の有機基であり、ベンゼン環はその誘導体を含む）



（式中、－W－は2価の電子吸引性基であり、－T－は2価の有機基であり、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ は水素原子、フッ素原子、アルキル基、フッ素置換アルキル基、アリール基またはアルキル基であって互いに同一でも異なってもよい）

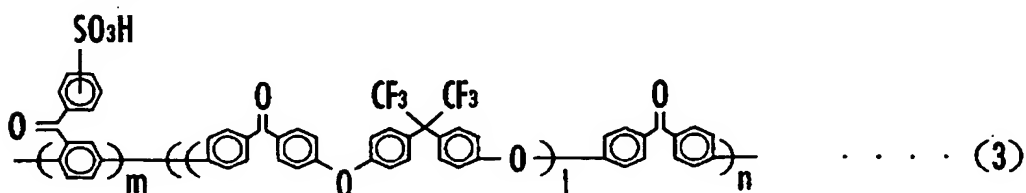
【請求項 2】

前記電極触媒層は、0.1～1.0 mg/cm² の範囲の貴金属触媒を含有し、前記炭素粒子の平均径が10～100 nmの範囲にあることを特徴とする請求項1記載の固体高分子型燃料電池用電極構造体。

【請求項 3】

前記高分子電解質膜は、式（3）で表されるスルホン化ポリアリーレンから形成されていることを特徴とする請求項1または請求項2記載の固体高分子型燃料電池用電極構造体。

【化 2】



【請求項 4】

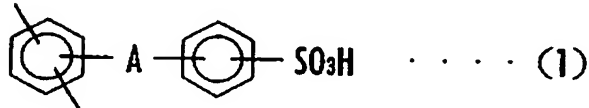
前記電極触媒層上に電極拡散層を備えることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれか1項記載の固体高分子型燃料電池用電極構造体。

【請求項 5】

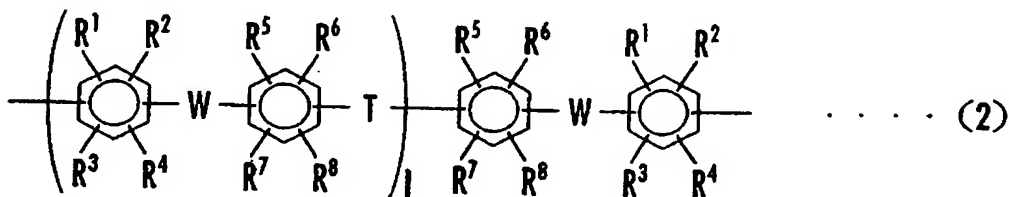
触媒を担持させた炭素粒子を含む一对の電極触媒層と、両電極触媒層に挟持された高

子電解質膜とを備え、該高分子電解質膜は、一般式(1)で表される第1の繰返し単位0.5~100モル%と、一般式(2)で表される第2の繰返し単位0~99.5モル%との共重合体であるスルホン化ポリアリーレンから形成されている固体高分子型燃料電池用電極構造体の一方の電極触媒層に燃料ガスを供給し、他方の電極触媒層に酸化剤ガスを供給することを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【化3】



(式中、Aは2価の有機基であり、ベンゼン環はその誘導体を含む)



(式中、 ---W--- は2価の電子吸引性基であり、 ---T--- は2価の有機基であり、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ は水素原子、フッ素原子、アルキル基、フッ素置換アルキル基、アリール基またはアルキル基であって互いに同一でも異なってもよい)

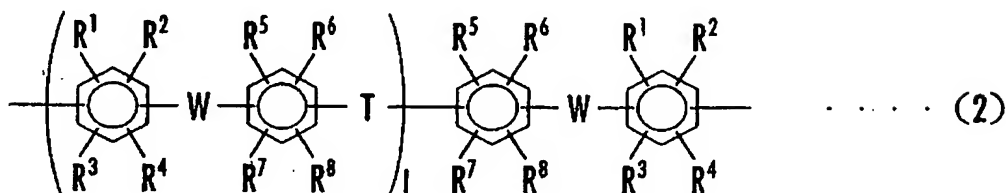
【請求項6】

触媒を担持させた炭素粒子を含む一对の電極触媒層と、両電極触媒層に挟持された高分子電解質膜とを備え、該高分子電解質膜は、一般式(1)で表される第1の繰返し単位0.5~100モル%と、一般式(2)で表される第2の繰返し単位0~99.5モル%との共重合体であるスルホン化ポリアリーレンから形成されている固体高分子型燃料電池用電極構造体の一方の電極触媒層に燃料ガスを供給し、他方の電極触媒層に酸化剤ガスを供給する固体高分子型燃料電池を用いることを特徴とする電気機器。

【化 4】



(式中、Aは2価の有機基であり、ベンゼン環はその誘導体を含む)



(式中、 ---W--- は2価の電子吸引性基であり、 ---T--- は2価の有機基であり、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ は水素原子、フッ素原子、アルキル基、フッ素置換アルキル基、アリール基またはアルキル基であって互いに同一でも異なってもよい)

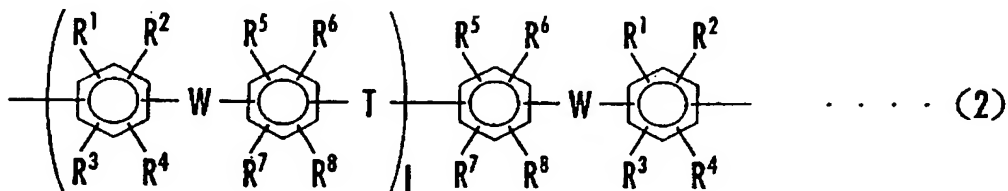
【請求項 7】

触媒を担持させた炭素粒子を含む一对の電極触媒層と、両電極触媒層に挟持された高分子電解質膜とを備え、該高分子電解質膜は、一般式(1)で表される第1の繰返し単位0.5～100モル%と、一般式(2)で表される第2の繰返し単位0～99.5モル%との共重合体であるスルホン化ポリアリーレンから形成されている固体高分子型燃料電池用電極構造体の一方の電極触媒層に燃料ガスを供給し、他方の電極触媒層に酸化剤ガスを供給する固体高分子型燃料電池を用いることを特徴とする輸送用機器。

【化 5】



(式中、Aは2価の有機基であり、ベンゼン環はその誘導体を含む)



(式中、 ---W--- は2価の電子吸引性基であり、 ---T--- は2価の有機基であり、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ は水素原子、フッ素原子、アルキル基、フッ素置換アルキル基、アリール基またはアルキル基であって互いに同一でも異なってもよい)

【書類名】明細書

【発明の名称】固体高分子型燃料電池用電極構造体及びそれを用いる固体高分子型燃料電池

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体高分子型燃料電池用電極構造体及びそれを用いる固体高分子型燃料電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

石油資源が枯渇化する一方、化石燃料の消費による地球温暖化等の環境問題が深刻化している。そこで、二酸化炭素の発生を伴わないクリーンな電動機用電力源として燃料電池が注目されて広範に開発され、一部では実用化され始めている。前記燃料電池を自動車等に搭載する場合には、高電圧と大電流とが得やすいことから、高分子電解質膜を用いる固体高分子型燃料電池が好適に用いられる。

【0003】

前記固体高分子型燃料電池に用いる電極構造体として、白金等の触媒がカーボンブラック等の触媒担体に担持されイオン導伝性高分子バインダーにより一体化されることにより形成されている一对の電極触媒層を備え、両電極触媒層の間にイオン導伝可能な高分子電解質膜を挟持すると共に、各電極触媒層の上に、拡散層を積層したものが知られている（例えば特許文献1参照）。前記電極構造体は、さらに各電極触媒層の上に、ガス通路を兼ねたセパレータを積層することにより、固体高分子型燃料電池を構成する。

【0004】

前記固体高分子型燃料電池では、一方の電極触媒層を燃料極として前記拡散層を介して水素、メタノール等の還元性ガスを導入し、他方の電極触媒層を酸素極として前記拡散層を介して空気、酸素等の酸化性ガスを導入する。このようにすると、燃料極側では、前記電極触媒層に含まれる触媒の作用により、前記還元性ガスからプロトンが生成し、前記プロトンは前記高分子電解質膜を介して、前記酸素極側の電極触媒層に移動する。そして、前記プロトンは、前記酸素極側の電極触媒層で、前記電極触媒層に含まれる触媒の作用により、該酸素極に導入される前記酸化性ガスと反応して水を生成する。従って、前記燃料極と酸素極とを導線により接続することにより電流を取り出すことができる。

【0005】

従来、前記電極構造体では、前記高分子電解質膜としてパーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物（例えば、デュポン社製ナフィオン（商品名））が広く利用されている。前記パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物は、スルホン化されていることにより優れたプロトン導伝性を備え、しかもフッ素樹脂としての耐薬品性を併せ備えている。

【0006】

しかしながら、前記パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物は、非常に高価である一方、高温条件下では耐クリープ性が低いため、形状を安定に保持することが難しいという不都合がある。また、前記パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物は、ガス透過性が高いため、カソード側からクロスリークしてくる酸素がアノード側の触媒近傍で反応し、副生物の過酸化水素が膜の劣化を促進させるので、特に高温低加湿条件下での耐久性が低くなるという不都合もある。

【特許文献1】特開2000-223136号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、かかる不都合を解消して、廉価で、しかも高温低加湿条件下においても優れた発電性能と耐久性とを得ることができる固体高分子型燃料電池用電極構造体を提供することを目的とする。

【0008】

また、本発明の目的は、前記固体高分子型燃料電池用電極構造体を用いる固体高分子型燃料電池を提供することにもある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物に代わる廉価なイオン導伝性材料として、例えば炭化水素系ポリマーからなるイオン導伝性材料を用いて、固体高分子型燃料電池用電極構造体を構成することが考えられる。前記炭化水素系ポリマーは、ガスバリア性が高く、耐クリープ性に優れており、これは換言すれば、ガス透過性が低く、形状安定性に優れていることを意味している。

【0010】

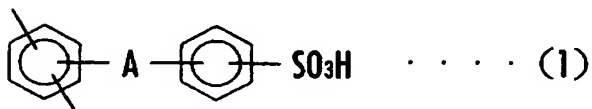
本発明者らは、前記炭化水素系ポリマーについて、種々検討した結果、特定のスルホン化ポリアリーレンをイオン導伝性材料に用いて、固体高分子型燃料電池用電極構造体を構成することにより、高温低加湿条件下においても優れた発電性能と耐久性とを得ることができることを見出し、本発明に到達した。

【0011】

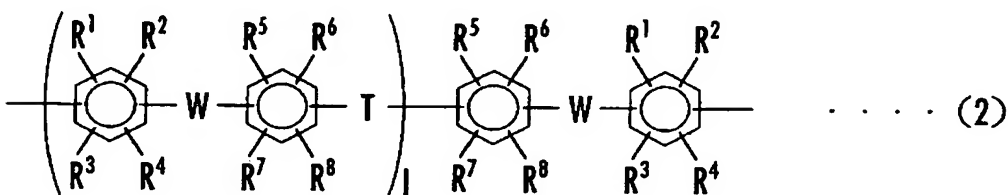
そこで、本発明は、前記目的を達成するために、触媒を担持させた炭素粒子を含む一対の電極触媒層と、両電極触媒層に挟持された高分子電解質膜とを備える固体高分子型燃料電池用電極構造体において、前記高分子電解質膜は、一般式(1)で表される第1の繰返し単位0.5~100モル%と、一般式(2)で表される第2の繰返し単位0~99.5モル%とからなるスルホン化ポリアリーレンから形成されていることを特徴とする。

【0012】

【化1】



(式中、Aは2価の有機基であり、ベンゼン環はその誘導体を含む)

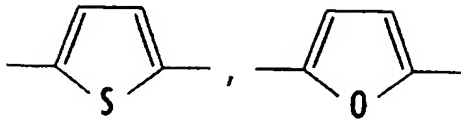


(式中、 ---W--- は2価の電子吸引性基であり、 ---T--- は2価の有機基であり、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ は水素原子、フッ素原子、アルキル基、フッ素置換アルキル基、アリール基またはアルキル基であって互いに同一でも異なってもよい)

前記2価の有機基としては、 ---CO--- 、 ---CONH--- 、 $\text{---(CF}_2\text{)}_p\text{---}$ (p は1~10の整数)、 $\text{---C(CF}_3\text{)}_2\text{---}$ 、 ---COO--- 、 ---SO--- 、 $\text{---SO}_2\text{---}$ 等の電子吸引性基、 ---O--- 、 ---S--- 、 ---CH=CH--- 、 $\text{---C}\equiv\text{C---}$ 等の基、さらに次式で表される電子供与性基等を挙げることができる。

【0013】

【化2】



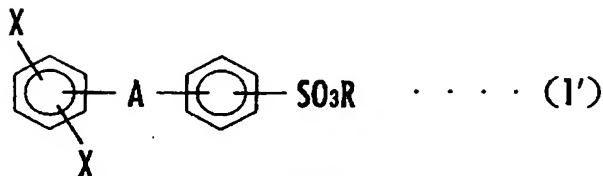
また、前記2価の電子吸引性基としては、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_p-$ (p は1~10の整数)、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 等の基を挙げることができる。

【0014】

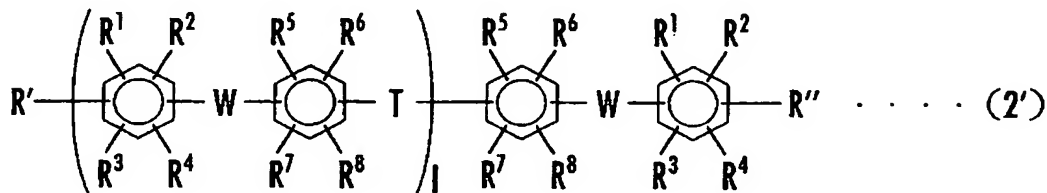
前記スルホン化ポリアリーレンは、一般式(1')で表される第1の成分0.5~100モル%と、一般式(2')で表される第2の成分0~99.5モル%とを共重合させた後、スルホン酸エステル基($-\text{SO}_3\text{R}$)を加水分解することにより得ることができる。

【0015】

【化3】



(式中、Aは2価の有機基であり、ベンゼン環はその誘導体を含む)



(式中、 $-\text{W}-$ は2価の電子吸引性基であり、 $-\text{T}-$ は2価の有機基であり、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ は水素原子、フッ素原子、アルキル基、フッ素置換アルキル基、アリール基またはアルキル基であって互いに同一でも異なってもよい)

前記2価の有機基、2価の電子吸引性基は、一般式(1)、一般式(2)の場合と同義である。

【0016】

一般式(1')において、Xはフッ素を除くハロゲン原子(塩素、臭素、ヨウ素)、 $-\text{OSO}_3\text{CH}_3$ 、 $-\text{OSO}_3\text{CF}_3$ からなる群より選ばれる原子または基を表し、Rは炭素原子数4~20の炭化水素基を表す。また、一般式(2')において、 R' 、 R'' は互いに同一でも異なってもよく、フッ素を除くハロゲン原子または $-\text{OSO}_2\text{Z}$ (ここで、Zはアルキル基、フッ素置換アルキル基またはアリール基を示す)で表される基を示す。

【0017】

本発明の固体高分子型燃料電池用電極構造体において、前記高分子電解質膜に用いる前記スルホン化ポリアリーレンは、炭化水素系ポリマーのスルホン化物であるので廉価であり、しかも良好な発電性能を得ることができる。また、炭化水素系ポリマーのスルホン化物である前記スルホン化ポリアリーレンは、パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物に比較してガスバリア性に優れているので、アノード側で過酸化水素が生成しにくく、高温低加湿条件下での耐久性に優れている。

一方、重合反応後にスルホン化してベンゼン環にスルホン基を導入することにより得られるスルホン化ポリアリーレンは、該スルホン基がベンゼン環から脱離しやすい傾向があり、このようなスルホン化ポリアリーレンでは、所定のイオン交換容量を確保するためにスルホン化当量を大きくする必要がある。ところが、前記スルホン化ポリアリーレンは、スルホン化当量が大になると、高温低加湿条件下ではスルホン基、オキシ基（ $-O-$ ）が架橋点となって分子間で架橋反応を起こして不溶性成分を生じるため、靱性が低下し、十分な耐久性が得られなくなる。

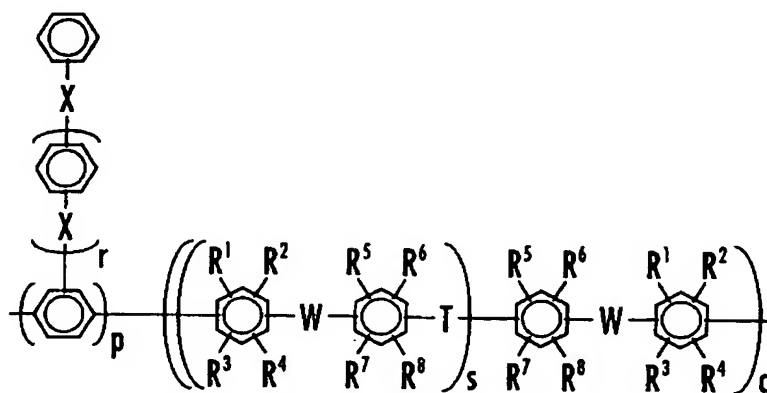
この点、本発明に用いるスルホン化ポリアリーレンは、前述のように一般式（１'）で表される第１の成分と、一般式（２'）で表される第２の成分とを共重合させたのち、 $-SO_3R$ を加水分解してスルホン基（ $-SO_3H$ ）とするものである。ここで、一般式（１'）で表される第１の成分は予めベンゼン環に結合した $-SO_3R$ を備えているので、該 $-SO_3R$ の加水分解により生じたスルホン基はベンゼン環から脱離しにくい。

従って、本発明に用いるスルホン化ポリアリーレンによれば、所定のイオン交換容量を確保するためのスルホン化当量を小さくすることができる。また、本発明に用いるスルホン化ポリアリーレンは、分子構造に架橋点となるオキシ基が含まれていないので、高温低加湿条件下での前記スルホン化ポリアリーレン同士の分子間架橋による不溶性成分の生成を低減して、優れた耐久性を得ることができる。

この結果、本発明の固体高分子型燃料電池用電極構造体によれば、高温低加湿条件下においても優れた発電性能と耐久性とを得ることができる。

尚、本明細書では、「スルホン化ポリアリーレン」とは、次式の構成を備えるポリマーのスルホン化物を意味する。

【化 4】



(式中、 $-X-$ は単結合、または2価の有機基であり、 $-W-$ は2価の電子吸引性基であり、 $-T-$ は2価の有機基であり、 $R^1 \sim R^8$ はフッ素原子、水素原子、アルキル基、アリール基またはアリル基であって互いに同一でも異なってもよく、 p は0.5～100であり、 q は99.5～0であり、 r は0～10の整数であり、 s は1～100の整数である)

前記2価の有機基、2価の電子吸引性基は、一般式(1)、一般式(2)の場合と同義である。

本発明の固体高分子型燃料電池用電極構造体によれば、高分子電解質膜として前記スル

ホン化ポリアリーレンを用いる一方、前記電極触媒層が $0.1 \sim 1.0 \text{ mg/cm}^2$ の範囲の貴金属触媒を含有し、前記炭素粒子の平均径が $10 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲にあることにより、優れた発電性能を得ることができる。前記貴金属触媒としては、白金、ロジウム、白金-ロジウム等を挙げることができる。

【0025】

本発明の固体高分子型燃料電池用電極構造体において、前記電極触媒層に触媒として含まれる貴金属触媒の量が 0.1 mg/cm^2 未満であるときには、十分な発電性能を得ることができない。また、前記電極触媒層に触媒として含まれる貴金属触媒の量が 1.0 mg/cm^2 を超えると、逆に十分な発電性能を得ることができないばかりか、コストが増大して経済的に不利になる。

【0026】

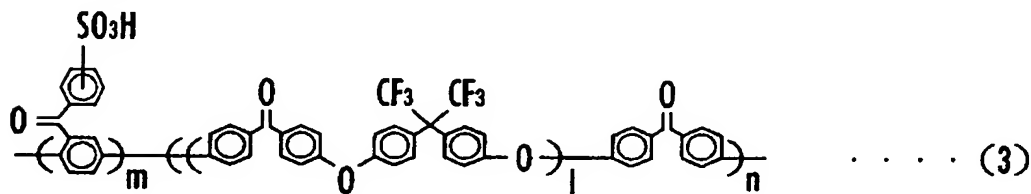
また、前記貴金属触媒粒子を担持させる炭素粒子の平均粒子径が 10 nm 未満であるときには、貴金属触媒の分散性が低くなり十分な発電性能を得ることができない。また、前記炭素粒子の平均粒子径が 100 nm を超えると、活性化過電圧が大きくなり、この場合にも十分な発電性能を得ることができない。

【0027】

前記高分子電解質膜を形成する前記スルホン化ポリアリーレンとして、具体的には式(3)で表されるポリマーを用いることができる。

【0028】

【化5】



本発明の固体高分子型燃料電池用電極構造体は、前記電極触媒層上に電極拡散層を備えることにより、一方の側では供給される燃料ガスを該電極拡散層を介して該電極触媒層に案内し、他方の側では供給される酸化性ガスを該電極拡散層を介して該電極触媒層に案内することができる。

【0029】

また、本発明の固体高分子型燃料電池用電極構造体は、一方の電極触媒層に燃料ガスを供給し、他方の電極触媒層に酸化剤ガスを供給することにより、固体高分子型燃料電池として作用することができる。

【0030】

本発明の固体高分子型燃料電池用電極構造体を用いる前記固体高分子型燃料電池は、例えば、パーソナルコンピュータ、携帯電話等の電気機器の電源、バックアップ電源等として用いることができる。また、本発明の固体高分子型燃料電池用電極構造体を用いる前記固体高分子型燃料電池は、例えば、自動車、潜水艦等の船舶等の輸送用機器の動力等として用いることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0031】

次に、添付の図面を参照しながら本発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。図1は本実施形態の電極構造体の構成を示す説明的断面図であり、図2、図3は本実施形態の電極構造体の発電性能を示すグラフである。

【0032】

本実施形態の電極構造体は、図1示のように、一対の電極触媒層1, 1と、両電極触媒層1, 1に挟持された高分子電解質膜2と、各電極触媒層1, 1の上に積層された拡散層3, 3とからなる。

【0033】

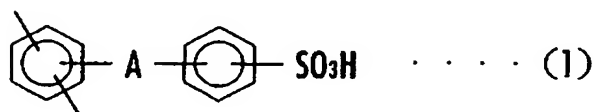
前記電極触媒層 1 は、触媒粒子とイオン導伝性バインダーとからなり、前記触媒粒子として例えば白金粒子を $0.1 \sim 1.0 \text{ mg/cm}^2$ の範囲で含んでいる。前記触媒粒子は、前記白金粒子等の貴金属触媒粒子を、例えばカーボンブラック（ファーネスブラック）等の炭素粒子に担持させたものが用いられる。前記炭素粒子は、 $10 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲の平均粒子径を備えている。前記触媒粒子では、白金粒子と炭素粒子との重量比は、例えば白金粒子：炭素粒子＝1：1 となるようにされている。また、イオン導伝性バインダーとしては、前記パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物（例えば、デュポン社製ナフィオン（商品名））、スルホン化ポリアリーレン系ポリマー等の高分子電解質が用いられる。

【0034】

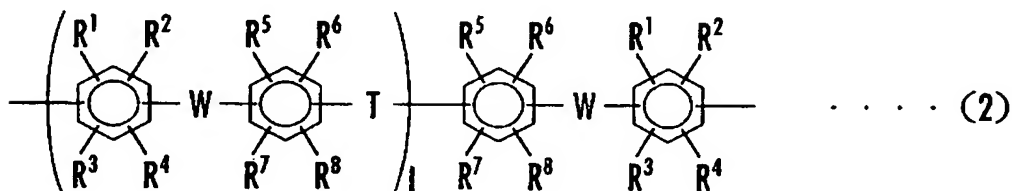
前記高分子電解質膜 2 は、一般式（1）で表される第 1 の繰返し単位と、一般式（2）で表される第 2 の繰返し単位とからなるスルホン化ポリアリーレンから形成されている。

【0035】

【化 6】



（式中、A は 2 価の有機基であり、ベンゼン環はその誘導体を含む）

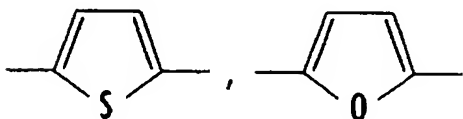


（式中、—W— は 2 価の電子吸引性基であり、—T— は 2 価の有機基であり、 $R^1 \sim R^8$ は水素原子、フッ素原子、アルキル基、フッ素置換アルキル基、アリール基またはアルキル基であって互いに同一でも異なってもよい）

前記 2 価の有機基としては、—CO—、—CONH—、—(CF₂)_p—（p は 1 ～ 10 の整数）、—C(CF₃)₂—、—COO—、—SO—、—SO₂—等の電子吸引性基、—O—、—S—、—CH=CH—、—C≡C—等の基、さらに次式で表される電子供与性基等を挙げることができる。

【0036】

【化 7】



また、前記 2 価の電子吸引性基としては、—CO—、—CONH—、—(CF₂)_p—（p は 1 ～ 10 の整数）、—C(CF₃)₂—、—COO—、—SO—、—SO₂—等の基を挙げることができる。

【0037】

尚、前記電子吸引性基は、ハメット置換基常数がフェニル基のメタ位では 0.06 以上、フェニル基のパラ位では 0.01 以上の値となる 2 価の基である。

【0038】

また、前記ベンゼン環の誘導体としては、フッ素原子、アルキル基、フッ素置換アルキル基、アリル基及びアリアル基からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の原子または基からなる少なくとも 1 つの置換基を備えるフェニレン基を挙げることができる。前記置換基を複数備える場合、各置換基は同一でも異なってもよい。

【0039】

前記アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、ヘキシル基等を挙げることができるが、メチル基、エチル基等が好ましい。

【0040】

前記フッ素置換アルキル基としては、トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基等を挙げることができるが、トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基等が好ましい。

【0041】

また、アリル基としてはプロペニル基等を挙げることができ、アリアル基としてはフェニル基、ペンタフルオロフェニル基等を挙げることができる。

【0042】

また、一般式 (2) において、 l は正の整数であり、上限は通常 100、好ましくは 80 である。

【0043】

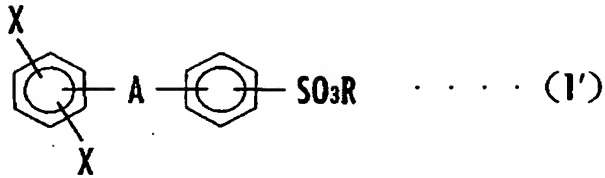
前記スルホン化ポリアリーレンは、一般式 (1) で表される第 1 の繰返し単位のみからなるものであってもよいが、前記高分子電解質膜の靱性を向上させるためには一般式 (2) で表される第 2 の繰返し単位を含むことが好ましく、第 1 の繰返し単位 0.5~99.999 モル%と、第 2 の繰返し単位 0.001~99.5 モル%とからなることが好ましい。

【0044】

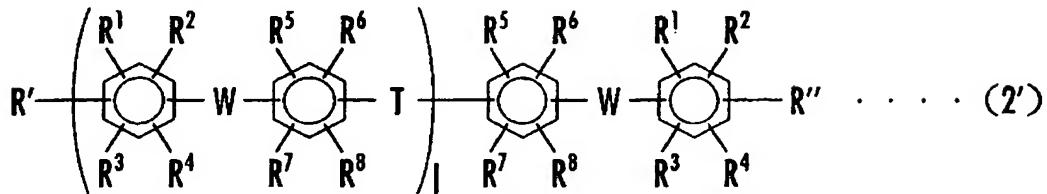
前記スルホン化ポリアリーレンは、一般式 (1') で表される第 1 の成分 0.5~100 モル%、好ましくは 0.5~99.999 モル%と、一般式 (2') で表される第 2 の成分 0~99.5 モル%、好ましくは 0.001~99.5 とを共重合させた後、スルホン酸エステル基 ($-SO_3R$) を加水分解することにより得ることができる。

【0045】

【化 8】



(式中、Aは2価の有機基であり、ベンゼン環はその誘導体を含む)



(式中、 ---W--- は2価の電子吸引性基であり、 ---T--- は2価の有機基であり、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ は水素原子、フッ素原子、アルキル基、フッ素置換アルキル基、アリール基またはアルキル基であって互いに同一でも異なってもよい)

前記電子吸引性基、電子供与性基、ベンゼン環の誘導体は、一般式(1)、一般式(2)の場合と同義である。

【0046】

一般式(1')において、Xはフッ素を除くハロゲン原子(塩素、臭素、ヨウ素)、 $\text{---OSO}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{---OSO}_2\text{CF}_3$ からなる群より選ばれる原子または基を示し、Rは炭素原子数4~20の炭化水素基、具体的にはtert-ブチル基、isobutyl基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ネオペンチル基、シクロペンチル基等を挙げることができる。

【0047】

また、一般式(2')において、 R' 、 R'' は互いに同一でも異なってもよく、フッ素を除くハロゲン原子または $\text{---OSO}_2\text{Z}$ (ここで、Zはアルキル基、フッ素置換アルキル基またはアリール基を示す)で表される基を示す。Zが示すアルキル基としてはメチル基、エチル基等を挙げることができ、フッ素置換アルキル基としてはトリフルオロメチル基等を挙げることができ、アリール基としてはフェニル基、p-トリル基等を挙げることができる。また、一般式(2')において、lは正の整数であり、上限は通常100、好ましくは80である。

【0048】

前記第1の成分と第2の成分との共重合は、遷移金属化合物を含む触媒系の存在下に行うことができる。前記触媒系は、遷移金属塩と、配位子となる化合物と、還元剤とからなるか、または配位子が配位された遷移金属錯体(銅塩を含む)と、還元剤とからなり、重合速度を上げるための「塩」を含んでもよい。

【0049】

前記遷移金属塩としては、塩化ニッケル、臭化ニッケル等を挙げることができ、前記配位子となる化合物としては、トリフェニルホスフィン、2,2'-ビピリジン等を挙げることができ、前記還元剤としては、亜鉛、マグネシウム、マンガン等を挙げることができる。また、前記遷移金属塩と、配位子となる化合物との代わりに用いられる配位子が配位された遷移金属錯体としては、塩化ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、塩化ニッケル(2,2'-ビピリジン)を挙げることができる。

【0050】

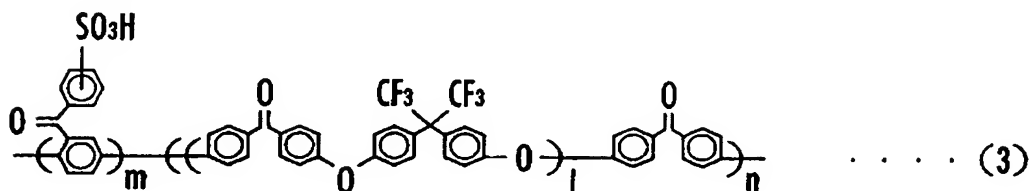
前記第1の成分と第2の成分との共重合体の加水分解は、少量の塩酸を含む過剰量の水またはアルコールに該共重合体を投入して5分間以上攪拌する方法、トリフルオロ酢酸中で該共重合体を80～120℃程度の温度で5～10時間程度反応させる方法、該共重合体中のスルホン酸エステル基(—SO₃R)1モルに対して1～3倍モルのリチウムプロマイドを含む溶液、例えばN-メチルピロリドン等の溶液中で該共重合体を80～150℃程度の温度で3～10時間程度反応させた後、塩酸を添加する方法等により行うことができる。

【0051】

前述の方法により得られるスルホン化ポリアリーレンとして、例えば、式(3)で表されるポリマーを挙げることができる。

【0052】

【化9】



式(3)において、 $m:n=0.5\sim100:95.5\sim0$ 、好ましくは $m:n=0.5\sim99.999:95.5\sim0.001$ であり、 l は正の整数である。

【0053】

前記高分子電解質膜2は、例えば、式(3)で表されるスルホン化ポリアリーレンを、溶剤に溶解して溶液とした後、該溶液を基体上に流延してフィルム状に成形するキャスト法等により形成することができる。乾燥膜厚は、通常10～100μm、好ましくは20～80μmである。前記溶媒としてはN-メチル-2-ピロリドン等を用いることができ、前記基体としてはポリエチレンテレフタレートフィルム等を用いることができる。

【0054】

尚、前記高分子電解質膜2は、加水分解する前のスルホン酸エステル化ポリアリーレンを用いて、前記と同様にして製膜した後、加水分解するようにしてもよい。

【0055】

前記拡散層3は、例えばカーボンペーパーと、該カーボンペーパー上に形成された図示しない下地層とからなる。前記下地層は、例えば、カーボンブラックと、ポリテトラフルオロエチレン粒子との4:6(重量比)の混合物が用いられる。

【0056】

図1に示す本実施形態の電極構造体は、燃料極(アノード)側の拡散層3を介して電極触媒層1に水素、メタノール等の還元性ガスを導入する一方、酸素極(カソード)側の拡散層3を介して電極触媒層1に空気、酸素等の酸化性ガスを導入することにより、燃料電池として用いることができる。前記のように燃料極側の電極触媒層1に水素、メタノール等の還元性ガスを導入すると、燃料極側では、触媒層1に含まれる触媒の作用により、前記還元性ガスからプロトン及び電子が生成し、前記プロトンは高分子電解質膜2を介して、前記酸素極側の触媒層1に移動する。そして、前記プロトンは、触媒層1に含まれる触媒の作用により、前記酸素極側の触媒層1に導入される前記酸化性ガス及び電子と反応して水を生成する。従って、前記燃料極と酸素極とを導線を介して接続することにより、前記燃料極で生成した電子を前記酸素極に送る回路が形成され、電流を取り出すことができる。

【0057】

ところで、パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物に代えて、高分子電解質膜

2として用いる廉価な炭化水素系ポリマーとしては、本実施形態のスルホン化ポリアリーレンの他にポリエーテルエーテルケトン (PEEK) のスルホン化物がある。

【0058】

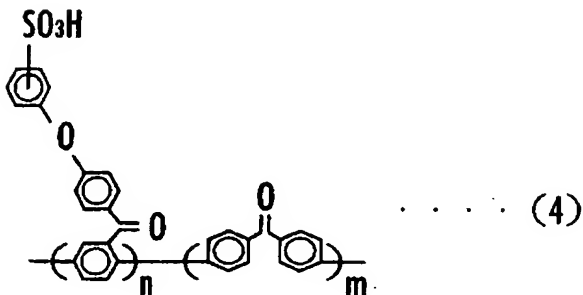
しかし、前記ポリエーテルエーテルケトンのスルホン化物からなる高分子電解質膜は、ガスバリア性には優れているが、熱水耐久性が低いとの問題がある。スルホン化当量を低くしてイオン交換容量を小さくすれば、前記熱水耐久性を向上することはできるが、イオン交換容量の小さな高分子電解質膜では、当然のことながら、十分な発電性能を得ることができない。

【0059】

一方、スルホン化ポリアリーレンとしては、本実施形態のスルホン化ポリアリーレンの他に、次式(4)で表されるポリマーがある。

【0060】

【化10】



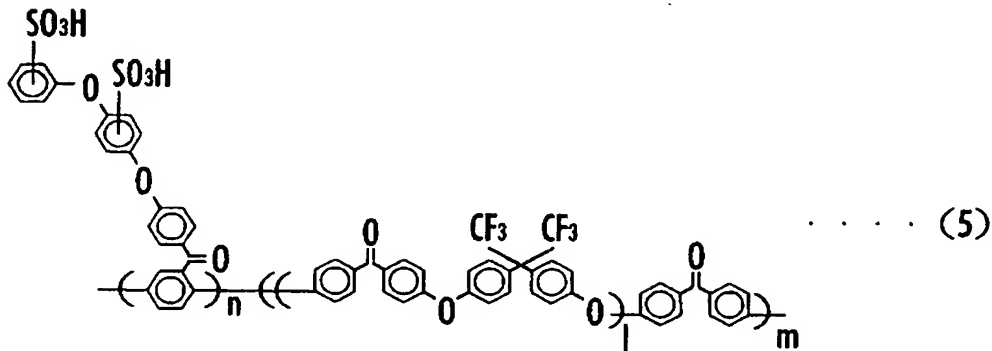
しかし、式(4)で表されるポリマーは、靱性が著しく低く、耐久性に劣る上、取り扱い性が低いとの問題もある。

【0061】

また、さらに他のスルホン化ポリアリーレンとして、次式(5)で表されるポリマーがある。

【0062】

【化11】



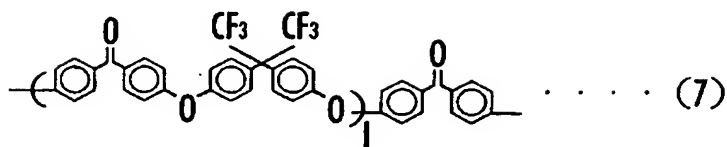
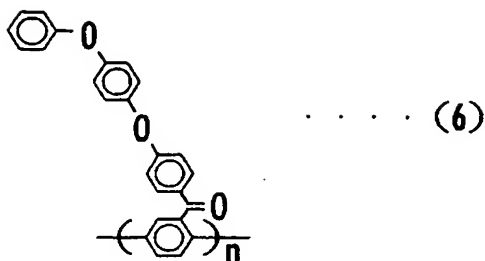
式(5)で表されるポリマーによれば、式(4)で表されるポリマーよりも優れた靱性を示し、良好な発電性能が得られる。また、耐久時間も、式(4)で表されるポリマーに比較して格段に向上する。

【0063】

しかしながら、式(5)で表されるポリマーは、次式(6)で表される繰返し単位と、次式(7)で表される繰返し単位とを共重合させたのち、スルホン化して電子吸引性基に隣接していないベンゼン環にスルホン基を導入することにより形成される。

【0064】

【化 12】



この結果、式(5)で表されるポリマーは、前記スルホン基がベンゼン環から脱離しやすい傾向があり、このようなスルホン化ポリアリーレンでは、所定のイオン交換容量を確保するためにスルホン化当量を大きくする必要がある。ところが、前記スルホン化ポリアリーレンは、スルホン化当量が大になると、高温低加湿条件下ではスルホン基が架橋点となって分子間で架橋反応を起こして不溶性成分を生じるため、靱性が低下し、十分な耐久性が得られなくなる。

【0065】

次に、本発明の実施例と比較例とを示す。

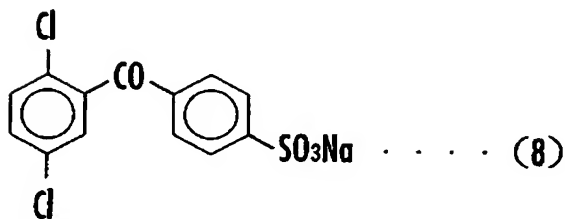
【実施例 1】

【0066】

本実施例では、まず、次式(8)で表される4-[4-(2,5-ジクロロベンゾイル)フェノキシ]ベンゼンスルホン酸のナトリウム塩を調製した。

【0067】

【化 13】



式(8)で表される化合物の調製は、次のようにして行った。まず、攪拌機、冷却管を備えた3 lの三口フラスコに、2,5-ジクロロ-4'-フェノキシベンゾフェノン137.3 g (400ミリモル)を加え、続いて1,2-ジクロロエタン500 mlを加え溶解させた。さらに濃硫酸56 ml、無水酢酸152 ml、1,2-ジクロロエタン400 mlから新しく調製した2モル/lのアセチル硫酸溶液を攪拌下に加え、60℃のオイルバスで3時間反応させた。所定時間後、1-プロパノール300 mlを添加して反応を停止させた。次いで、反応系を400 mlの容積まで濃縮し、さらにNaOH水溶液(120 g (3モル)/水400 ml)を加えた。反応系中の残存1,2-ジクロロエタンを共沸して溜去し、得られた透明な淡黄色溶液を冷却して、析出した沈殿物を濾過した。70℃で真空乾燥させて、目的の4-[4-(2,5-ジクロロベンゾイル)フェノキシ]ベンゼンスルホン酸のナトリウム塩を微粉状の白色粉末(粗結晶)として得た。

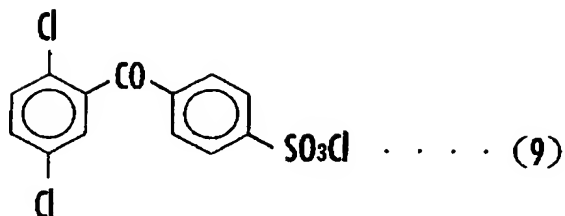
【0068】

次に、前記粗結晶を精製することなく用いて、次式(9)で表される4-[4-(2,

5-ジクロロベンゾイル) フェノキシ] ベンゼンスルホン酸クロライドを調製した。

【0069】

【化14】



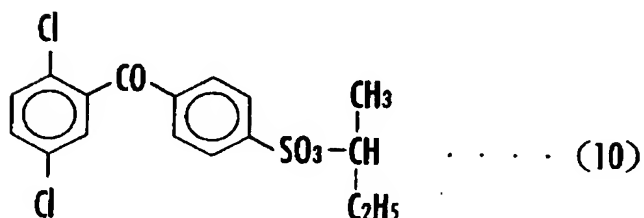
式(9)で表される化合物の調製は、次のようにして行った。まず、4-[4-(2,5-ジクロロベンゾイル)フェノキシ]ベンゼンスルホン酸のナトリウム塩の粗結晶215g(約400ミリモル)に、溶媒としてアセトニトリル300ml、スルホラン200mlを加え、さらに三塩化ホスホリル245.3g(1.6モル)を加え、70℃で反応させた。さらに、N,N-ジメチルアセトアミド5mlを加えて、黄色の懸濁物を71~73℃で40分間攪拌し、3℃まで冷却した。次に、1リットルの冷水を、反応系の温度が10℃を超えない速度で加えた。沈殿物を濾集し、冷水で洗浄後、トルエン350mlで再結晶し、目的の4-[4-(2,5-ジクロロベンゾイル)フェノキシ]ベンゼンスルホン酸クロライドを白色結晶(融点130.5~131.5℃)として得た。収量135g、4-[4-(2,5-ジクロロベンゾイル)フェノキシ]ベンゼンスルホン酸のナトリウム塩を基準とする収率87%であった。

【0070】

次に、4-[4-(2,5-ジクロロベンゾイル)フェノキシ]ベンゼンスルホン酸クロライドを用いて、次式(10)で表される4-[4-(2,5-ジクロロベンゾイル)フェノキシ]ベンゼンスルホン酸イソブチルを調製した。

【0071】

【化15】



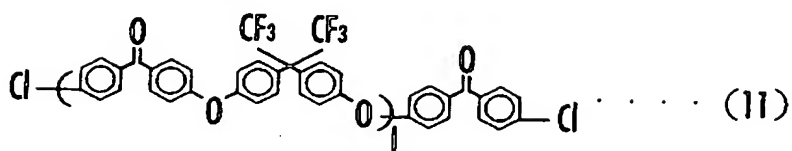
式(9)で表される化合物の調製は、次のようにして行った。まず、4-[4-(2,5-ジクロロベンゾイル)フェノキシ]ベンゼンスルホン酸クロライド22.09g(50ミリモル)と、2-メチル-1-プロパノール4.0g(55ミリモル)とを、30mlのピリジン溶媒中に、機械的攪拌下に冷却しながら40分間かけて滴下した。この結果、得られた濃厚な懸濁液を、12~15℃でさらに1時間攪拌を継続した。次に、濃塩酸30mlと、氷100gとを一挙に反応系に加え、懸濁液が徐々に均一になるまで攪拌した。次に、冷却したブフナーロートで素早く濾過し、白色の粘着性のある沈殿物を回収した。次に、前記沈殿物を酢酸エチル300mlに再溶解し、分液ロートで水洗した後、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下で溶媒を溜去して濃縮した。前記濃縮により得られた淡黄色の油状の液体を、熱ヘキサン30mlに溶解し、数日間フリーザー中で放置し、目的とする4-[4-(2,5-ジクロロベンゾイル)フェノキシ]ベンゼンスルホン酸イソブチルの白色結晶(融点73~74℃)を得た。収率70%。

【0072】

次に、次式(11)で表されるオリゴマーを調製した。

【0073】

【化16】



式(11)で表されるオリゴマーの調製は、次のようにして行った。まず、攪拌機、温度計、冷却管、Dean-Stark管、窒素導入用の三方コックを取り付けた1リットルの三口フラスコに、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン(ビスフェノールAF) 67.3 g (0.20モル)、4,4'-ジクロロベンゾフェノン 60.3 g (0.24モル)、炭酸カリウム 71.9 g (0.52モル)、N,N-ジメチルアセトアミド 300 ml、トルエン 150 ml を取り、オイルバス中、窒素雰囲気下で加熱し、攪拌下、130℃で反応させた。反応により生成する水をトルエンと共沸させ、Dean-Stark管で系外に除去しながら反応させると、約3時間で水の生成が殆ど認められなくなった。そこで、反応温度を130℃から徐々に150℃まで上げながら大部分のトルエンを除去した。150℃で10時間反応を続けた後、4,4'-ジクロロベンゾフェノン 10.0 g を加え、さらに5時間反応させた。

【0074】

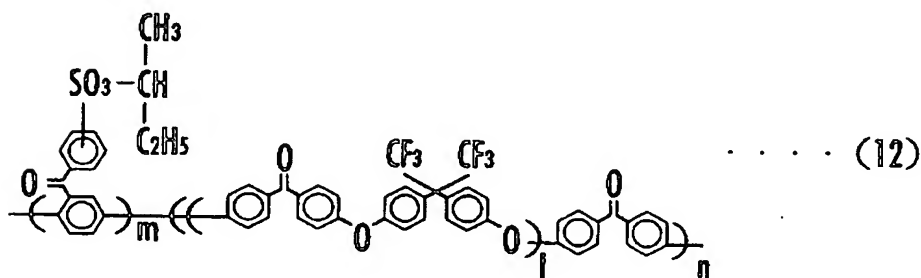
得られた反応液を放冷後、副生した無機化合物の沈殿物を濾過して除去し、濾液を4 l のメタノール中に投入した。沈殿した生成物を濾別、回収して乾燥後、テトラヒドロフラン 300 ml に溶解した。これをメタノール 4 l で再沈殿し、式(11)で表されるオリゴマー 95 g を得た(収率 85%)。

【0075】

次に、式(12)で表されるスルホン酸エステル化ポリアリーレンを調製した。

【0076】

【化17】



式(12)で表されるスルホン酸エステル化ポリアリーレンの調製は、次のようにして行った。まず、式(10)で表される4-[4-(2,5-ジクロロベンゾイル)フェノキシ]ベンゼンスルホン酸 isobutyl 15.34 g (32ミリモル)、式(11)で表されるオリゴマー(数平均分子量 7940) 10.52 g (1.33ミリモル)、ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケルジクロリド 0.65 g (1ミリモル)、トリフェニルホスフィン 33.50 g (13.33ミリモル)、ヨウ化ナトリウム 0.65 g (4.83ミリモル)、亜鉛末 5.45 g (83.33ミリモル)の混合物中に、窒素雰囲気下で、乾燥したN-メチルピロリドン 60 ml を加えた。

【0077】

反応系を攪拌下に加熱して、最終的に74℃まで加温し、3時間反応させた。反応の途中で、反応系中の粘度上昇が観察された。次に、得られた重合反応溶液をテトラヒドロフラン 250 ml で希釈し、30分間攪拌し、セライトを濾過助剤に用いて濾過した後、濾液を大過剰のメタノール(1500 ml)に注ぎ、凝固させた。凝固物を濾集、風乾し、

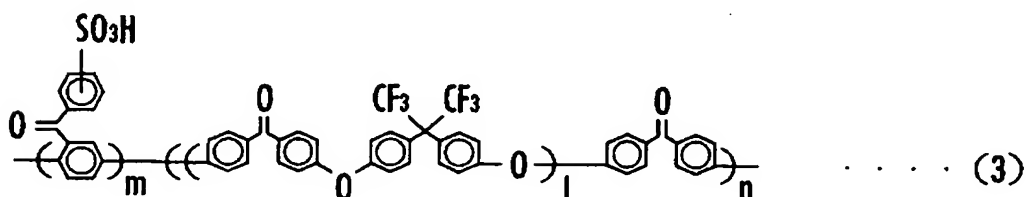
さらにテトラヒドロフラン 200 ml / N-メチルピロリドン 30 ml の混合溶媒に再溶解した後大過剰のメタノール (1500 ml) で凝固析出させた。風乾後、加熱乾燥して、目的の式 (12) で表されるスルホン酸エステル化ポリアリーレン 20.54 g (黄色フレーク状、収率 78%) を得た。

【0078】

次に、式 (12) で表されるスルホン酸エステル化ポリアリーレン 5.08 g を N-メチルピロリドン 60 ml に溶解し、90℃ に加温した。次に、反応系にメタノール 50 ml と濃塩酸 8 ml の混合物を一挙に加え、懸濁状態となった反応液を温和な還流条件で 10 時間反応させた後、蒸留装置を設置して過剰のメタノールを溜去し、次式 (3) で表されるスルホン化ポリアリーレンの淡緑色透明溶液を得た。

【0079】

【化18】



次に、前記淡緑色透明溶液をガラス板状にキャストして製膜した。製膜後、水中に 3 日間浸漬し、風乾、真空乾燥し、乾燥膜厚 50 μm の高分子電解質膜 2 を得た。

【0080】

本実施形態では、次に、平均粒子径 30 nm のカーボンブラック (ファーンズブラック) に白金粒子を、カーボンブラック : 白金粒子 = 1 : 1 の重量比で担持させて触媒粒子を調製した。次に、前記触媒粒子をイオン導伝性高分子バインダー溶液としてのパーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物 (例えば、デュポン社製ナフィオン (商品名)) 溶液に、触媒粒子 : イオン導伝性高分子バインダー = 5 : 7 の重量比で均一に分散させることにより、触媒ペーストを調製した。

【0081】

次に、カーボンブラックとポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 粒子とを 4 : 6 の重量比で混合して得られた混合物をエチレングリコールに均一に分散させたスラリーを、カーボンペーパーの片面に塗布、乾燥させて下地層を形成し、該カーボンペーパーと下地層とからなる拡散層 3 を形成した。

【0082】

次に、拡散層 3 の下地層上に、スクリーン印刷により前記触媒ペーストを白金量が 0.12 mg / cm² となるように塗布し、60℃ で 10 分間加熱した後、減圧下に 120℃ で 60 分間加熱して、乾燥させることにより触媒層 1 を形成した。

【0083】

次に、高分子電解質膜 2 を触媒層 1, 1 で挟持し、150℃、2.5 MPa で 1 分間のホットプレスを行うことにより一体化し、図 1 に示す電極構造体を製造した。

【0084】

次に、本実施例で得られた電極構造体を用い、セル温度 70℃、加湿条件を両極とも 73% RH としてエージングした後、セル温度 90℃、加湿条件を両極とも 0% RH として発電を行った。電流密度を発電開始から 5 分間で 1.0 A / cm² まで上昇させ、その後 1.0 A / cm² に維持したときのセル電位の経時変化を図 2 に示す。

【0085】

次に、本実施例で得られた電極構造体を用い、セル温度 85℃、電流密度 1.0 A / cm²、加湿条件をアノード (燃料極) 側 30% RH、カソード (酸素極) 側 50% RH として発電を行ったときのセル電位の経時変化を図 3 に示す。

【0086】

〔比較例 1〕

本比較例では、パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物（デュポン社製ナフィオン（商品名））からなる高分子電解質膜 2 を用いた以外は、実施例 1 と全く同一にして、図 1 に示す電極構造体を製造した。

【0087】

次に、本比較例で得られた電極構造体を用い、セル温度 90℃、加湿条件を両極とも 0%RH として発電を行った。電流密度を発電開始から 5 分間で 1.0 A/cm^2 まで上昇させ、その後 1.0 A/cm^2 に維持したときのセル電位の経時変化を図 2 に示す。

【0088】

次に、本比較例で得られた電極構造体を用い、セル温度 85℃、電流密度 1.0 A/cm^2 、加湿条件をアノード（燃料極）側 30%RH、カソード（酸素極）側 50%RH として発電を行ったときのセル電位の経時変化を図 3 に示す。

【0089】

〔比較例 2〕

本比較例では、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）のスルホン化物からなる高分子電解質膜 2 を用いた以外は、実施例 1 と全く同一にして、図 1 に示す電極構造体を製造した。

【0090】

次に、本比較例で得られた電極構造体を用い、セル温度 90℃、加湿条件を両極とも 0%RH として発電を行った。電流密度を発電開始から 5 分間で 1.0 A/cm^2 まで上昇させ、その後 1.0 A/cm^2 に維持したときのセル電位の経時変化を図 2 に示す。

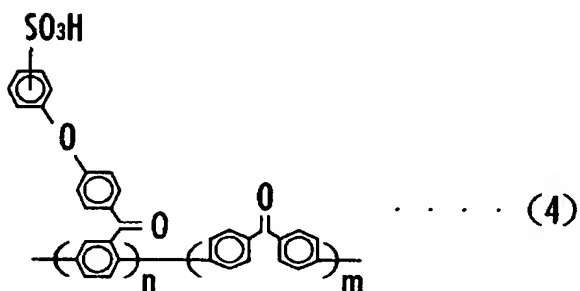
【0091】

〔比較例 3〕

本比較例では、次式（4）で表されるスルホン化ポリアリーレンからなる高分子電解質膜 2 を用いた以外は、実施例 1 と全く同一にして、図 1 に示す電極構造体を製造した。

【0092】

【化 19】



次に、本比較例で得られた電極構造体を用い、セル温度 90℃、加湿条件を両極とも 0%RH として発電を行った。電流密度を発電開始から 5 分間で 1.0 A/cm^2 まで上昇させ、その後 1.0 A/cm^2 に維持したときのセル電位の経時変化を図 2 に示す。

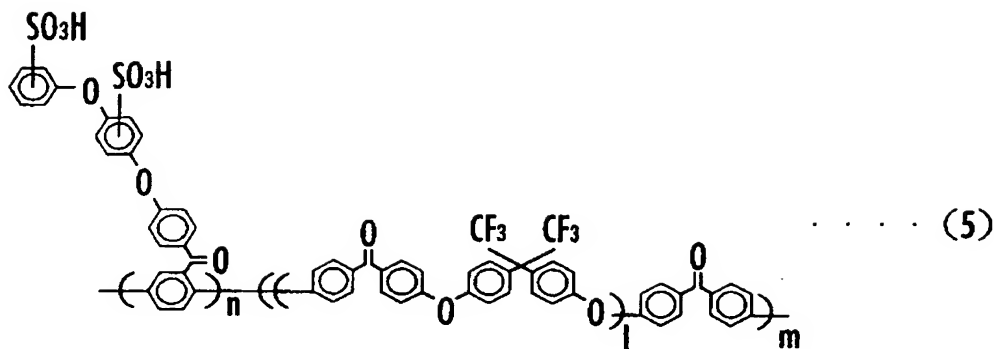
【0093】

〔比較例 4〕

本比較例では、次式（5）で表されるスルホン化ポリアリーレンからなる高分子電解質膜 2 を用いた以外は、実施例 1 と全く同一にして、図 1 に示す電極構造体を製造した。

【0094】

【化 20】



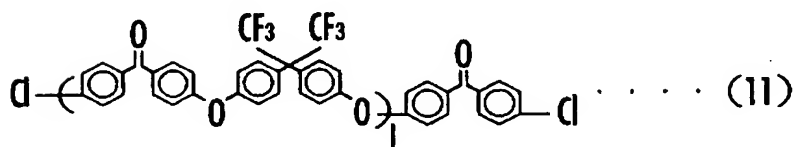
式 (5) で表されるスルホン化ポリアリーレンは、次のようにして調製した。

【0095】

まず、実施例 1 と全く同一にして、次式 (11) で表されるオリゴマーを調製した。

【0096】

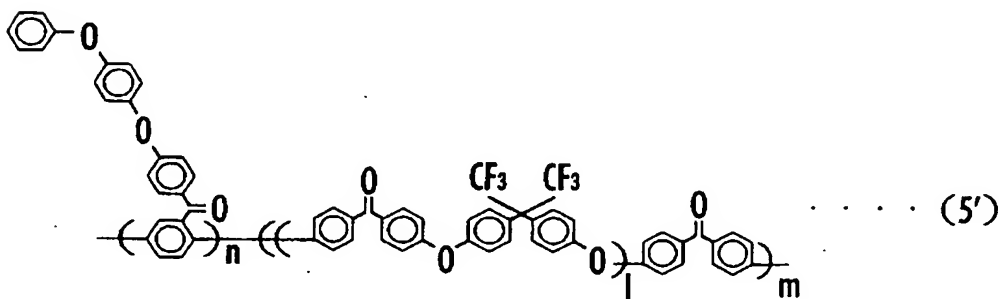
【化 21】



次に、式 (11) で表されるオリゴマー 28.4 g (2.87 ミリモル)、2,5-ジクロロ-4'-(4-フェノキシ)フェノキシベンゾフェノン 29.2 g (67.1 ミリモル)、ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケルジクロリド 1.37 g (2.1 ミリモル)、ヨウ化ナトリウム 1.36 g (9.07 ミリモル)、トリフェニルホスフィン 7.34 g (28.0 ミリモル)、亜鉛末 11.0 重量部 (168 ミリモル) をフラスコに取り、乾燥窒素置換した。次に、N-メチル-2-ピロリドン 130 ml を加え、80℃に加熱して攪拌下に 4 時間重合を行った。重合溶液をテトラヒドロフランで希釈し、塩酸/メタノールで凝固させ回収した。回収物に対してメタノール洗浄を繰り返し、テトラヒドロフランに溶解した。これをメタノールで再沈殿して精製し、濾集したポリマーを真空乾燥して、式 (5') で示されるポリアリーレン 5.07 g を得た (収率 96%)。

【0097】

【化 22】



次に、式 (5') で示されるポリアリーレン 25 g を 500 ml のセパラブルフラスコに入れ、96% 硫酸 250 ml を加え、窒素気流下に 24 時間攪拌した。得られた溶液を大量のイオン交換水中に注ぎ入れてポリマーを沈殿させ、洗浄水の pH が 5 になるまでポリマーの洗浄をくり返した後、乾燥して、式 (5) で表されるスルホン化ポリアリーレン

29 gを得た(収率96%)。

【0098】

次に、式(5)で表されるスルホン化ポリアリーレンをN-メチル-2-ピロリドンに溶解して高分子電解質溶液を調製し、該高分子電解質溶液からキャスト法により成膜して、オープンにて80℃で乾燥することにより、乾燥膜厚50 μm の固体高分子電解質膜2を調製した。

【0099】

次に、本比較例で得られた電極構造体を用い、セル温度90℃、加湿条件を両極とも0%RHとして発電を行った。電流密度を発電開始から5分間で1.0 A/cm²まで上昇させ、その後1.0 A/cm²に維持したときのセル電位の経時変化を図2に示す。

【0100】

次に、本比較例で得られた電極構造体を用い、セル温度85℃、電流密度1.0 A/cm²、加湿条件をアノード(燃料極)側30%RH、カソード(酸素極)側50%RHとして発電を行ったときのセル電位の経時変化を図3に示す。

【0101】

図2から、式(3)で表されるスルホン化ポリアリーレンからなる高分子電解質膜2(実施例1)は、パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物、ポリエーテルエーテルケトンのスルホン化物、あるいは式(4)、式(5)で表される他のスルホン化ポリアリーレンからなる高分子電解質膜2(比較例1~4)に比較して、高温低加湿下においても長時間に亘って発電を行うことができ、優れた耐久性を備えていることが明らかである。

【0102】

また、図3から、式(3)で表されるスルホン化ポリアリーレンからなる高分子電解質膜2(実施例1)は、パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物、式(5)で表される他のスルホン化ポリアリーレンからなる高分子電解質膜2(比較例1, 4)に比較して、高温条件下においても長時間に亘って発電を行うことができ、優れた高温耐久性を備えていることが明らかである。

【実施例2】

【0103】

本実施例では、まず、実施例1と全く同一にして前記式(3)で示されるスルホン化ポリアリーレンからなる乾燥膜厚40 μm の高分子電解質膜2(イオン交換容量2.0 meq/g)を調製した。次に、本実施例で得られた高分子電解質膜2を用いた以外は、実施例1と全く同一にして、図1に示す電極構造体を製造した。

【0104】

次に、本実施例で得られた電極構造体を用い、温度85℃、燃料極側の利用率50%、酸素極側の利用率50%の発電条件により、電流密度1 A/cm²で200時間発電した後、電流密度1 A/cm²でセル電位を測定した。結果を表1に示す。

【実施例3】

【0105】

本実施例では、白金量が0.3 mg/cm²となるようにしたこと以外は、実施例2と全く同一にして電極構造体を製造した。

【0106】

次に、本実施例で得られた電極構造体を用い、実施例2と全く同一にしてセル電位を測定した。結果を表1に示す。

【実施例4】

【0107】

本実施例では、白金量が0.5 mg/cm²となるようにしたこと以外は、実施例2と全く同一にして電極構造体を製造した。

【0108】

次に、本実施例で得られた電極構造体を用い、実施例2と全く同一にしてセル電位を測定した。結果を表1に示す。

【実施例 5】

【0109】

本実施例では、白金量が 0.9 mg/cm^2 となるようにしたこと以外は、実施例 2 と全く同一にして電極構造体を製造した。

【0110】

次に、本実施例で得られた電極構造体を用い、実施例 2 と全く同一にしてセル電位を測定した。結果を表 1 に示す。

【0111】

【参考例 1】

本参考例では、白金量が 0.05 mg/cm^2 となるようにしたこと以外は、実施例 2 と全く同一にして電極構造体を製造した。

【0112】

次に、本参考例で得られた電極構造体を用い、実施例 2 と全く同一にしてセル電位を測定した。結果を表 1 に示す。

【0113】

【参考例 2】

本参考例では、白金量が 1.1 mg/cm^2 となるようにしたこと以外は、実施例 2 と全く同一にして電極構造体を製造した。

【0114】

次に、本参考例で得られた電極構造体を用い、実施例 2 と全く同一にしてセル電位を測定した。結果を表 1 に示す。

【0115】

【表 1】

	白金量 (mg/cm^2)	平均粒子径 (nm)	セル電位 (V)
参考例 1	0.05	30	0.30
実施例 2	0.12	30	0.54
" 3	0.3	30	0.62
" 4	0.5	30	0.63
" 5	0.9	30	0.56
参考例 2	1.1	30	0.41

表 1 から、白金量が $0.12 \sim 0.9 \text{ mg/cm}^2$ の範囲にある電極構造体（実施例 2 ～ 5）では、白金量が 0.1 mg/cm^2 未満の 0.05 mg/cm^2 である電極構造体（参考例 1）、白金量が 1.0 mg/cm^2 を超えた 1.1 mg/cm^2 である電極構造体（参考例 2）に比較して、セル電位が大きく優れた発電性能を備えていることが明らかである。

【実施例 6】

【0116】

本実施例では、平均粒子径 12 nm のカーボンブラック（ファーネスブラック）に白金粒子を担持させて触媒粒子を調製したこと以外は、実施例 4 と全く同一にして電極構造体を製造した。

【0117】

次に、本実施例で得られた電極構造体を用い、実施例 2 と全く同一にしてセル電位を測定した。結果を表 2 に示す。尚、表 2 には実施例 4 の結果を再掲する。

【実施例 7】

【0118】

本実施例では、平均粒子径 95 nm のカーボンブラック（ファーネスブラック）に白金粒子を担持させて触媒粒子を調製したこと以外は、実施例 4 と全く同一にして電極構造体を製造した。

【0119】

次に、本実施例で得られた電極構造体を用い、実施例 2 と全く同一にしてセル電位を測定した。結果を表 2 に示す。

【0120】

〔参考例 3〕

本参考例では、平均粒子径 5 nm のカーボンブラック（ファーネスブラック）に白金粒子を担持させて触媒粒子を調製したこと以外は、実施例 4 と全く同一にして電極構造体を製造した。

【0121】

次に、本参考例で得られた電極構造体を用い、実施例 2 と全く同一にしてセル電位を測定した。結果を表 2 に示す。

【0122】

〔参考例 4〕

本参考例では、平均粒子径 120 nm のカーボンブラック（ファーネスブラック）に白金粒子を担持させて触媒粒子を調製したこと以外は、実施例 4 と全く同一にして電極構造体を製造した。

【0123】

次に、本参考例で得られた電極構造体を用い、実施例 2 と全く同一にしてセル電位を測定した。結果を表 2 に示す。

【0124】

【表 2】

	白金量 (mg/cm ²)	平均粒子径 (nm)	セル電位 (V)
参考例 3	0.3	5	0.36
実施例 6	0.3	12	0.54
" 4	0.3	30	0.62
" 7	0.3	95	0.56
参考例 4	0.3	120	0.29

表 2 から、白金粒子を担持させるカーボンブラックの平均粒子径が 12 ～ 95 nm の範囲にある電極構造体（実施例 6，4，7）では、前記カーボンブラックの平均粒子径が 10 nm 未満の電極構造体（参考例 3）または前記カーボンブラックの平均粒子径が 100 nm を超える電極構造体（参考例 4）に比較して、セル電位が大きく優れた発電性能を備えていることが明らかである。

【図面の簡単な説明】

【0125】

【図 1】 本発明に係る電極構造体の構成を示す説明的断面図。

【図 2】 本発明に係る電極構造体の発電性能を示すグラフ。

【図 3】 本発明に係る電極構造体の発電性能を示すグラフ。

【符号の説明】

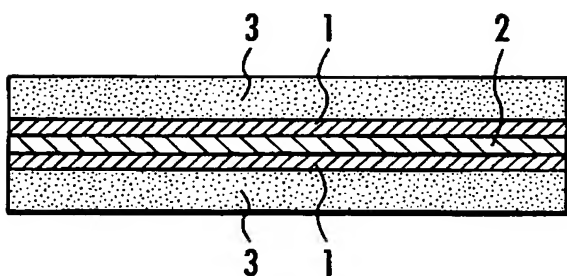
【 0 1 2 6 】

1 …電極触媒層、 2 …高分子電解質膜、 3 …拡散層。

【書類名】 図面

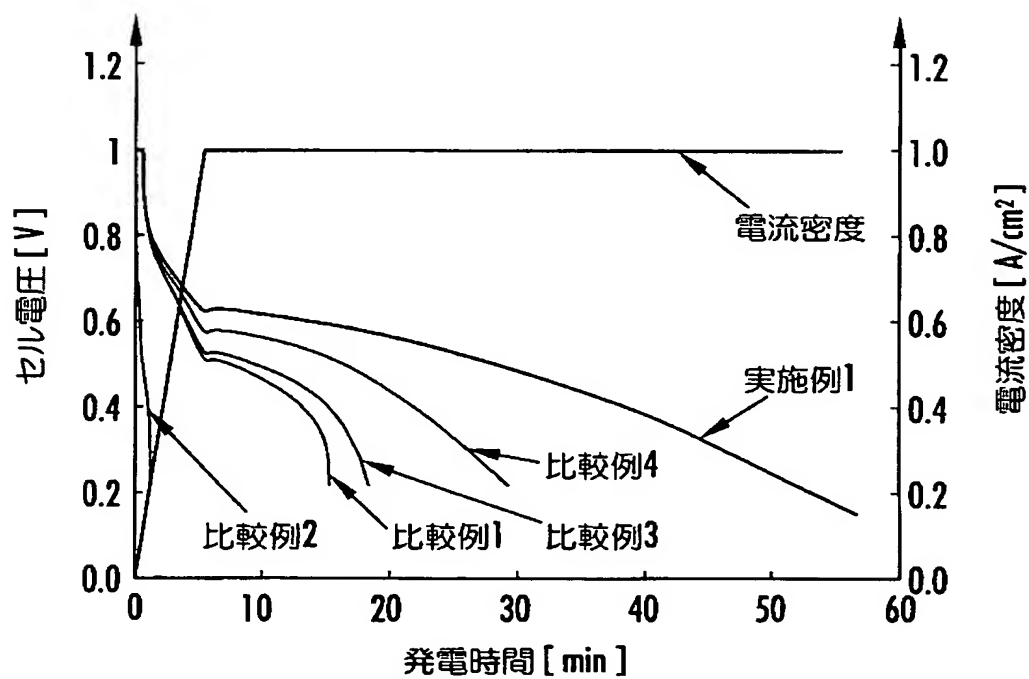
【図 1】

FIG. 1



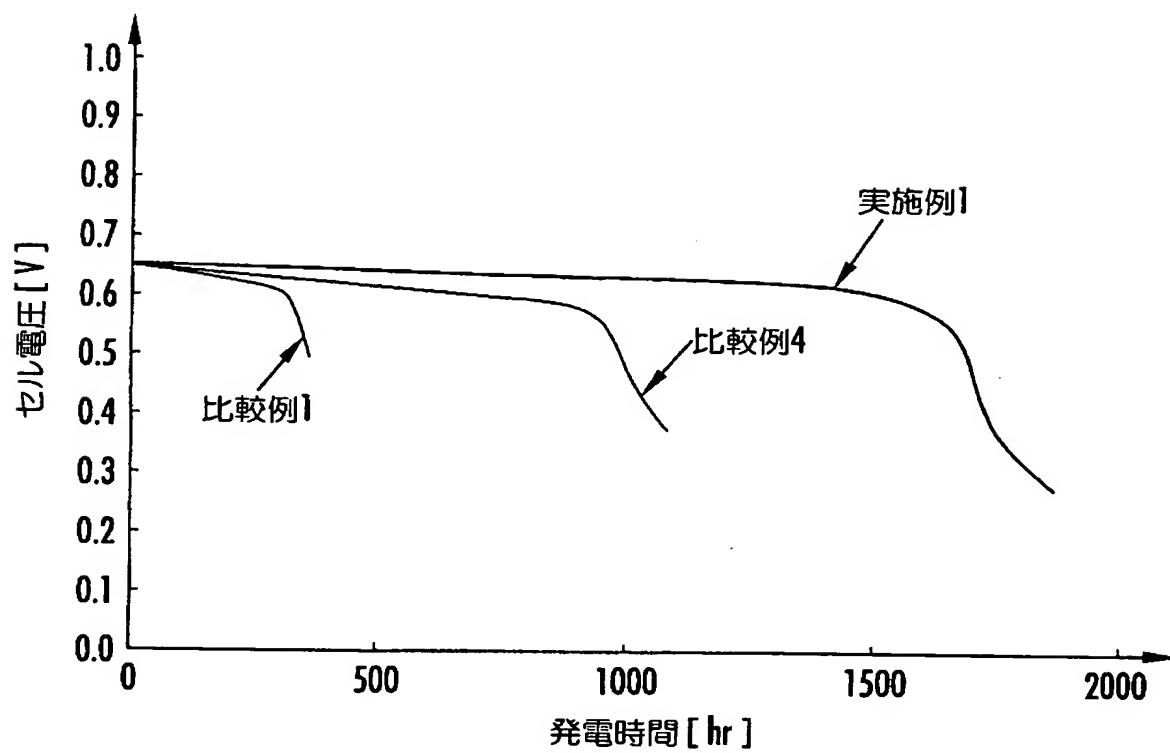
【図 2】

FIG.2



【図 3】

FIG.3



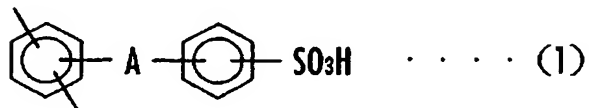
【書類名】要約書

【要約】

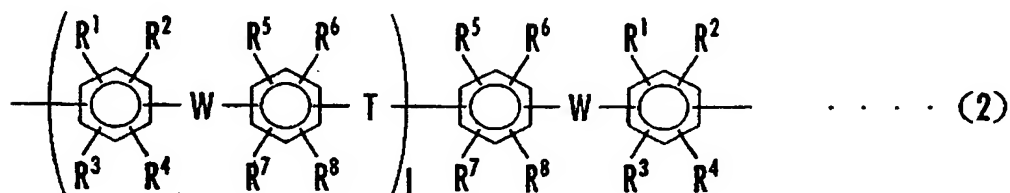
【課題】廉価で、高温低加湿条件下でも優れた発電性能と耐久性とが得られる固体高分子型燃料電池用電極構造体と、それを用いる固体高分子型燃料電池を提供する。また、前記固体高分子型燃料電池を用いる電気機器、輸送用機器を提供する。

【解決手段】触媒を担持させた炭素粒子を含む一対の電極触媒層 1 と、両電極触媒層 1, 1 に挟持された高分子電解質膜 2 とを備える。高分子電解質膜 2 は、一般式 (1) で表される第 1 の繰返し単位 0.5 ~ 100 モル% と、一般式 (2) で表される第 2 の繰返し単位 0 ~ 99.5 モル% とからなるスルホン化ポリアリーレンから形成されている。

【化 1】



(式中、A は 2 価の有機基であり、ベンゼン環はその誘導体を含む)



(式中、 ---W--- は 2 価の電子吸引性基であり、 ---T--- は 2 価の有機基であり、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ は水素原子、フッ素原子、アルキル基、フッ素置換アルキル基、アリール基またはアルキル基であって互いに同一でも異なってもよい)

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-371047
受付番号	50301804201
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成 15 年 11 月 5 日

< 認定情報・付加情報 >

【特許出願人】

【識別番号】	000005326
【住所又は居所】	東京都港区南青山二丁目 1 番 1 号
【氏名又は名称】	本田技研工業株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100077805
【住所又は居所】	東京都渋谷区代々木二丁目 1 番 1 号 新宿マイ ンズタワー 16 階 創成国際特許事務所
【氏名又は名称】	佐藤 辰彦

【選任した代理人】

【識別番号】	100077665
【住所又は居所】	東京都渋谷区代々木 2 丁目 1 番 1 号 新宿マイ ンズタワー 16 階 桐朋国際特許法律事務所
【氏名又は名称】	千葉 剛宏

特願 2003-371047

出願人履歴情報

識別番号

[000005326]

1. 変更年月日

1990年 9月 6日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区南青山二丁目1番1号

氏 名

本田技研工業株式会社